

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 63-110732  
(43) Date of publication of application : 16. 05. 1988

(51) Int. Cl. H01L 21/304  
B08B 3/08

(21) Application number : 61-258914 (71) Applicant : NEC CORP  
(22) Date of filing : 29. 10. 1986 (72) Inventor : TSUJI MIKIO

## (54) WASHING METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

**(57) Abstract:**

PURPOSE: To prevent a washing liquid from being deteriorated, by exposing a semiconductor to be washed under an atmosphere of hydrochloric acid steam containing ozone.

CONSTITUTION: washing process is performed under an atmosphere of hydrochloric acid containing ozone. Namely when hydrochloric acid is used as steam, adhesion of corpuscles and contamination due to impurities can be prevented and the hydrochloric acid steam goes everywhere, so that washing can be performed uniformly and effectively. Moreover, because ozone in stead of hydrogen peroxide water is contained, a processing liquid can be prevented from being deteriorated. For example, when hydrochloric acid steam containing ozone is made to flow inside a processing container and when the semiconductor substrate to be washed is exposed to the steam for e.g., ten minutes, contaminants on the substrate surface are changed chemically into a state wherein the contaminants are easily dispersed, and moreover rinsing is performed by pure water for e.g., ten minutes, so that the contaminants can be removed from the substrate surface.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

⑩ 日本特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-110732

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月16日

H 01 L 21/304  
B 08 B 3/08

D-7376-5F  
A-6420-3B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 半導体基板の洗浄方法

⑯ 特 願 昭61-258914

⑰ 出 願 昭61(1986)10月29日

⑱ 発 明 者 辻 幹 生 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体基板の洗浄方法

## 2. 特許請求の範囲

洗浄すべき半導体基板を、オゾンを含む塩酸蒸気さらす工程を含むことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体基板の洗浄方法に関する。

(従来の技術)

従来の半導体基板の洗浄方法は、半導体基板を洗浄液の中に浸漬し処理を行なうディップ式と呼ばれる洗浄方法が主流となっていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来のディップ式洗浄方法では、半導体基板を直接洗浄液に浸漬するため、洗浄

液中に微粒子が存在すると、この微粒子が半導体基板表面に付着するという問題がある。そのため、処理槽中の洗浄液の経過によって洗浄液中の微粒子を除去する方法が採用されているが、この方法も微粒子の付着を完全に防ぐことはできず、連続処理を行なうと、処理槽内に微粒子が蓄積される。また、洗浄液が何らかの原因によって汚染された場合、汚染された洗浄液の液交換を行なう前にその洗浄液で処理された半導体基板が全て汚染される。一般に半導体基板の洗浄プロセスの最終工程は、塩酸と過酸化水素水との混合溶液を洗浄液として用い、この工程で半導体基板上の無機汚染物質を除去すると同時に、半導体基板に安定な保護膜を形成する。しかしながら、この洗浄液が微粒子、不純物等で汚染されていると、これら汚染物質は半導体基板上に残留し、洗浄プロセスに続く半導体装置製造工程、即ち拡散、酸化、リソグラフィ等の各工程において悪影響を及ぼす。例えば、拡散、酸化工程においては異常拡散の原因となったり、結晶欠陥を誘起する原因となったりする。

またリソグラフィ工程では正常なパターンができない原因となった。このために半導体素子の特性を劣化させ、歩留りの低下、品質の低下を招くという問題がある。

さらに、従来のディップ式洗浄方法では、洗浄液中の過酸化水素の分解によって洗浄液の劣化が進み、洗浄能力も長時間持続しないという問題がある。また、過酸化水素の分解によって生ずる気泡のため、洗浄液が細部にまで行き渡らないという問題もある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点に対し本発明では、オゾンを含む塩酸蒸気中で洗浄処理を行う。すなわち、塩酸を蒸気として用いることにより、従来方法で問題となっている微粒子の付着や不純物による汚染が防止できると共に、塩酸蒸気が細部まで行き渡るために、均一かつ効果的な洗浄を行うことができ、さらに過酸化水素水の代わりにオゾンを含ませているので、洗浄液の劣化が防止できる。

#### 〔実施例〕

り、洗浄液中に微粒子が蓄積しているのが分かる。これに対して、本発明の場合、洗浄液供給直後の微粒子数は約2個であり、その後処理枚数を増加しても付着微粒子数はほとんど変化しない。このように本発明による洗浄方法を用いれば、従来の洗浄方法と比較して、半導体基板に付着する微粒子を極めて少なくできる。

第2図は本発明をMOS型ダイオードに応用した場合のキャリア・ライフタイムの測定結果を示すグラフである。図において横軸は洗浄液供給後、処理を行なうまでの経過時間である。白丸で結果を示す従来法の場合、供給直後に処理を行なった時のキャリア・ライフタイムは約10msecであり、経過時間が長くなるに従ってキャリア・ライフタイムは次第に短くなり、供給後2時間経過した洗浄液で処理を行なった時は約2msecとなった。MOS型ダイオードにおけるキャリア・ライフタイムはゲート酸化膜形成時の半導体基板上の重金属、アルカリ金属等の無機汚染物質の影響を受けやすく、洗浄効果が小さく、基板表面が汚染され

つぎに本発明を実施例により説明する。

本発明においては、処理容器内にオゾンを含む塩酸蒸気を流しておいて、この蒸気に洗浄すべき半導体基板を、例えば10分間さらして、基板面の汚染物に化学変化をおよぼして基板面より離脱し易い状態に変え、さらに、純水により、例えば10分間リンスを行って、基板面から汚染物を除去する。

#### 〔発明の効果〕

第1図は本発明方法を実施した半導体基板表面での付着微粒子数の測定結果と処理枚数との関係を示すグラフである。図において、横軸は処理枚数、縦軸はレーザ式微粒子計測装置を用いて測定した洗浄後の半導体基板表面に残留付着している微粒子の数であり、図中黒丸は本発明方法、白丸は従来方法の結果を示す。従来法の場合、洗浄液供給直後において半導体基板表面に付着する微粒子数は1枚当たり約30個である。付着微粒子数は処理枚数が増加するに従って増加し、250枚処理後には付着微粒子数は約300個になってお

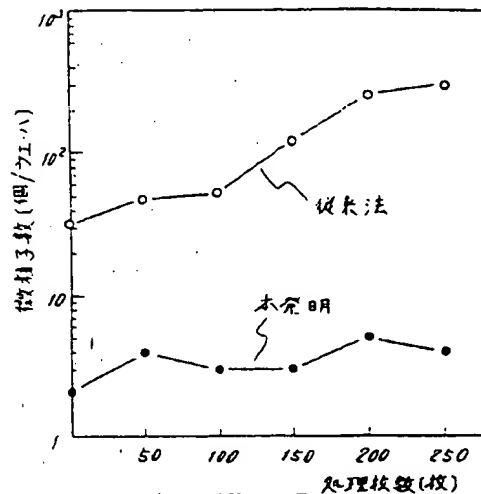
ている場合には、キャリア・ライフタイムは低下する。即ち、従来法の場合、洗浄液供給直後には、無機汚染物質に対して強い洗浄効果を持つが、時間が経過し、過酸化水素の分解が進むにつれて洗浄効果が低下している。これに対して、黒丸で測定結果を示す本発明の場合、キャリア・ライフタイムは時間の経過による変化が見られないことから、洗浄効果の低下が起っていないことが分る。また洗浄液供給直後に処理を行なった場合、本発明による方法の方が従来方法よりもキャリア・ライフタイムがやや長い。これはもともと洗浄液中にごく微量含まれている不純物が、従来方法では半導体基板を逆に汚染している可能性があるのに対して、本発明による方法では全く不純物を含まない塩酸蒸気中で処理を行なっているために、洗浄液からの汚染も全くないためである。このように、本発明による洗浄方法を用いれば洗浄液の劣化による洗浄効果の低下もなく、洗浄液からの不純物の汚染もない。

## 4. 図面の簡単な説明

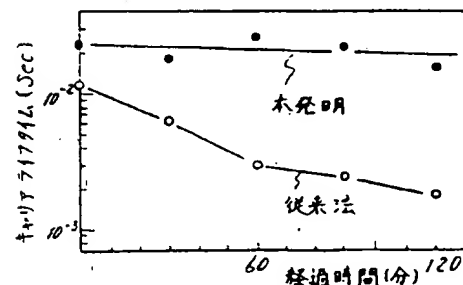
第1図は、本発明及び従来法についての付着粒子数と処理枚数との関係を示すグラフ、第2図は本発明及び従来法についてのMOS型ダイオードでのキャリア・ライフタイムと洗浄液供給後処理を行なうまでの経過時間との関係を示すグラフである。

代理人 井理士 内 原

晋



第1図



第2図

HPS Trailer Page  
for

**EAST**

---

UserID: FStinson\_Job\_1\_of\_1

Printer: cp3\_7c03\_gbjhptr

**Summary**

| Document     | Pages | Printed | Missed |
|--------------|-------|---------|--------|
| JP363110732A | 3     | 3       | 0      |
| Total (1)    | 3     | 3       | 0      |

PUBN-DATE: May 16, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TBUJI, MIKIO

**ASSIGNEE- INFORMATION:**

|          |         |
|----------|---------|
| NAME     | COUNTRY |
| NBC CORP | N/A     |

APFL-NO: JF61258914

APFL-DATE: October 29, 1986

INT-CL (IPC): HG1L021/304: 8028003/08

US-CL-CURRENT: 134/102.1

**ABSTRACT:**

**ABSTRACT:**  
**PURPOSE:** To prevent a washing liquid from being deteriorated, by exposing a semiconductor to be washed under an atmosphere of hydrochloric acid steam containing ozone.

CONSTITUTION: washing process is performed under an atmosphere of hydrochloric acid containing ozone. Namely when hydrochloric acid is used as steam, adhesion of corpuscles and contamination due to impurities can be prevented and the hydrochloric acid steam goes everywhere, so that washing can be performed uniformly and effectively. Moreover, because ozone in stead of hydrogen peroxide water is contained, a processing liquid can be prevented from being deteriorated. For example, when hydrochloric acid steam containing ozone is made to flow inside a processing container and when the semiconductor substrate to be washed is exposed to the steam for e.g., ten minutes, contaminants on the substrate surface are changed chemically into a state wherein the contaminants die easily, disintegrate, and moreover dissolving is performed by pure water for e.g., ten minutes, so that the contaminants can be removed from the substrate surface.

COPYRIGHT: (C) 1988, JFO&Japio

- 141 -

|     | B                        | 3                        | Document ID            | Issue Date | Pages | Title  | Class |
|-----|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------|-------|--|-------|
| 412 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | JP 63048925 A 19880301 | 3          |       | AN HEAT METHOD FOR<br>PROTECTING OF SURFACES |       |
| 413 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | JP 63048925 A 19880301 | 6          |       | ASHING DEVICE                                |       |
| 414 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | JP 62198127 A 19870901 | 3          |       | CLEANING METHOD FOR<br>SEMICONDUCTOR WAFER   |       |